

PRODUCTION OF TRANSITION METAL NANOGRAIN

Patent number: JP2000054012
Publication date: 2000-02-22
Inventor: MURRAY, CHRISTOPHER BRUCE; SUN, SHOUHENG
Applicant: IBM
Classification:
- International: B01J35/00; B22F1/00; B22F1/02; B22F9/24; B22F9/30; H01F1/00; H01F1/44; B01J35/00; B22F1/00; B22F1/02; B22F9/16; H01F1/00; H01F1/44; (IPC1-7): B22F9/24; H01F1/06
- european: B01J35/00C; B22F1/00A2B4; B22F1/02B; B22F9/24; B22F9/30C; C22B23/04; H01F1/00E10; H01F1/44M; Y01N12/00
Application number: JP19990210716 19990726
Priority number(s): US19980127005 19980731

Also published as:

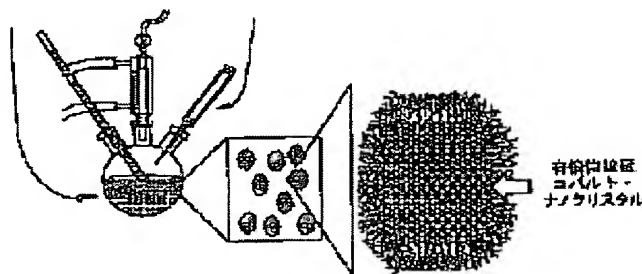


EP0977212 (A)
US6262129 (B)
EP0977212 (A)
EP0977212 (B)

Report a data error he

Abstract of JP2000054012

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing nanograins. **SOLUTION:** This method contains a step in which a metallic precursory soln. is formed from a transition metal, a step in which this metallic precursory soln. is injected into a surfactant soln., a step in which the soln. is added with a coagulant and nanograins are precipitated from the soln. without causing permanent coagulation and a step in which the nanograins are added with a hydrocarbon solvent and the nanograins are redispersed or converted into a colloid again.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3258295号

(P3258295)

(45) 発行日 平成14年2月18日 (2002. 2. 18)

(24) 登録日 平成13年12月7日 (2001. 12. 7)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

B 2 2 F 9/24

H 0 1 F 1/06

F I

B 2 2 F 9/24

H 0 1 F 1/06

C

L

請求項の数19(全 17 頁)

(21) 出願番号	特願平11-210716	(73) 特許権者	390009531 インターナショナル・ビジネス・マシー ンズ・コーポレーション INTERNATIONAL BUSI NESS MACHINES COR PORATION アメリカ合衆国10504、ニューヨーク州 アーモンク (番地なし)
(22) 出願日	平成11年7月26日 (1999. 7. 26)	(72) 発明者	クリストファー・ブルース・マレイ アメリカ合衆国10024 ニューヨーク州 ニューヨーク ウェスト・エイティナ インス・ストリート 250 アパートメ ント10ビー
(65) 公開番号	特開2000-54012(F2000-54012A)	(74) 代理人	100086243 非理士 坂口 博 (外1名)
(43) 公開日	平成12年2月22日 (2000. 2. 22)	審査官	山本 一正
審査請求日	平成11年12月22日 (1999. 12. 22)		
(31) 優先権主張番号	0 9 / 1 2 7 0 0 5		
(32) 優先日	平成10年7月31日 (1998. 7. 31)		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 遷移金属ナノ粒子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 遷移金属の錯体または塩を含む金属前駆体溶液を調製するステップ、
前記金属前駆体溶液と界面活性剤溶液とを混合するステップ、
前記混合された溶液に還元剤を添加するステップ、
凝集剤を加えて永久凝集を起こすことなくナノ粒子を溶液から析出させるステップ、および非プロトン性溶媒を加えて前記ナノ粒子の再分散または再コロイド化を行うステップを含み、前記界面活性剤溶液は、トリアルキルホスフィン及び有機安定剤を含み、前記有機安定剤は、スルホン酸、スルフィン酸、ホスフィン酸、ホスホン酸、カルボン酸、及びチオールから成る群から選択されることを特徴とする、ナノ粒子を形成する方法。

【請求項2】 遷移金属の錯体または塩を含む金属前駆体

溶液を調製するステップ、

前記金属前駆体溶液より高温の界面活性剤溶液を調製するステップ、

前記金属前駆体溶液と前記界面活性剤溶液とを混合するステップ、

凝集剤を加えて永久凝集を起こすことなくナノ粒子を溶液から析出させるステップ、および非プロトン性溶媒を加えて前記ナノ粒子の再分散または再コロイド化を行うステップを含み、前記界面活性剤溶液は、トリアルキルホスフィン及び有機安定剤を含み、前記有機安定剤は、スルホン酸、スルフィン酸、ホスフィン酸、ホスホン酸、カルボン酸、及びチオールから成る群から選択されることを特徴とする、ナノ粒子を形成する方法。

【請求項3】 前記界面活性剤溶液は、有機安定剤及びトリアルキルホスフィンを含み、

前記有機安定剤は、 $R-X$ の式であらわされ、式中 R は
1) 6～22個の炭素原子を含む直鎖または分岐ハイドロカーボン鎖と、2) 6～22個の炭素原子を含む直鎖または分岐フルオロカーボン鎖からなる群から選択され、 X は、カルボキシレート基、ホスホネート基、ホスフィネート基、スルホネート基、スルフィネート基、およびチオール基からなる群から選択される、請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】前記有機安定剤は、カルボン酸である、請求項1または2に記載の方法。

【請求項5】前記有機安定剤は、 $RCOOH$ であらわされるカルボン酸であり、前記 R は、 $C_{12}H_{24}$ 、 $C_{17}H_{34}$ 、および $C_{21}H_{42}$ からなる群から選択される、請求項4に記載の方法。

【請求項6】前記トリアルキルホスフィン、 PR_3 であらわされ、前記 R は、フェニル、 C_2H_5 、 C_4H_9 、および C_8H_{17} からなる群から選択される、請求項1または2に記載の方法。

【請求項7】前記非プロトン性溶媒は、エーテル、アルカン、アレーン、および塩素化炭化水素からなる群から選択される、請求項1または2に記載の方法。

【請求項8】前記非プロトン性溶媒は、アルカンである、請求項7に記載の方法。

【請求項9】前記ナノ粒子が再分散または再コロイド化された前記非プロトン性溶媒中に非溶媒を加えて、サイズ選択的析出させるステップをさらに含む、請求項1または2に記載の方法。

【請求項10】前記非溶媒は、アルコールである、請求項9に記載の方法。

【請求項11】前記界面活性剤溶液が 200°C ～ 300°C の範囲の沸点を有する高沸点溶媒を含み、前記界面活性剤溶液の温度を 200°C ～ 300°C とする、請求項2に記載の方法。

【請求項12】前記高沸点溶媒がエーテルを含む、請求項11に記載の方法。

【請求項13】前記界面活性剤溶液は、 200°C ～ 300°C の範囲の温度であり、前記混合ステップは、前記界面活性剤溶液中に、急速に、前記金属前駆体溶液を注入することと特徴とする、請求項2に記載の方法。

【請求項14】前記還元剤は、長鎖ジオールである、請求項1に記載の方法。

【請求項15】前記還元剤は、1, 2-オクタンジオール、1, 2-ドデカンジオール、および1, 2-ヘキサデカンジオールからなる群から選択される長鎖ジオールである、請求項14に記載の方法。

【請求項16】前記還元剤は、スーパーハイドライドである、請求項1に記載の方法。

【請求項17】前記還元剤による還元は、 100°C ～ 360°C の範囲の温度で行われる、請求項15に記載の方法。

法。

【請求項18】前記還元剤による還元は、 200°C ～ 440°C の範囲の温度で行われる、請求項17に記載の方法。

【請求項19】前記還元剤による還元は、 100°C ～ 240°C の範囲の温度で行われる、請求項16に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は遷移金属のナノ粒子に関し、より詳細には、好ましくは実質的に約1～約20nmの範囲の大きさを有する、コバルト、合金(Co/Ni 、 $NiFe$ 、 $Co/Fe/Ni$ など、元素の相対濃度は連続的に変化可能)、および金属間化合物(Co_3Pt 、 $CoPt$ 、 $CoPt_3$ 、 Fe_3Pt 、 $FePt$ 、 $FePt_3$ など、一定の化学量論比を有する化合物)の六方最密充填(hcp)、面心立方(fcc)、新規立方などの安定な単分散(monodisperse)元素相、および(連続プロセスによって生成する異なる化学組成の材料の共心シェルからなる粒子などの)被覆された磁性ナノクリスタルの便利な化学的合成に関する。

【0002】

【従来の技術】微粒子の磁気的性質は「有限サイズ」効果のため塊状サンプルとは異なる。

【0003】具体的には、有限サイズ効果により、粒子サイズがマイクロメートルからナノメートル・スケールに低減するにつれて保磁力が増加し、粒子が単一磁区になるサイズで最大値に達する。

【0004】小型磁性粒子の潜在的用途には、超高密度記録、ナノスケール・エレクトロニクス、および永久磁石のみでなく、新規な触媒として、生体分子標識剤に、および薬剤キャリアとしての用途が含まれる。これらの潜在的用途に関する重要な目的は、高持続性かつ耐腐食性の単分散磁区を作ることにある。

【0005】安定な単分散ゼロ価磁性ナノクリスタルを作るための種々の物理的および化学的合成経路が試みられてきた。これにはスパッタ、金属蒸着、粉碎、金属塩還元、および中性有機金属前駆体の分解が含まれる。

【0006】従来、ナノ構造金属クラスターの粒子サイズ制御は、 Au 、 Ag 、 Pd 、 Pt 粒子など後半の遷移金属のみに限られていた。従来法に従って調製した前記遷移金属粒子は凝集粉体状または空気に非常に敏感で、不可逆的に凝集する傾向がある。これは、空気に敏感なことは大量の材料があるときに安全性の問題を生じ、また処理中に費用のかかる空気遮断操作手順を使用し、最終製品を密封しない限り、酸化による経時劣化を起こすので、問題である。粒子が不可逆的に凝集するとサイズ分布を狭めることのできる分離プロセスが不可能になり、磁気記録の適用例に不可欠な平滑な薄膜の容易な形成が妨げられる。凝集が起ると触媒反応のための化学的に

活性な表面が減少し、生物的タグ付け、分離および薬剤伝達の適用例に不可欠な溶解性が非常に限られたものになる。

【0007】したがって、粒子寸法の精密制御および単分散ナノクリスタルの製造は、ナノ材料の技術的应用における重要課題として残されている。強磁性単軸コバルト系ナノ材料（たとえば、これらの材料の多くはh c p構造と同様に単軸である四面体結晶構造）（たとえばC o P t金属間化合物、C o / T a / C r合金など）は高密度記録媒体に用いられてきたが、一方、面心立方コバルト系ナノ粒子またはN i / F e合金粒子は低異方性の軟磁性材料で、読取りヘッドの開発および磁気遮蔽の適用例に有用である。「六方最密充填（h c p）」および「面心立方（f c c）」という用語は粒子の固有内部結晶構造を示し、磁氣的性質の異方性を決定するのに重要であることに留意されたい。さらに、これらの材料は拡張アレイとして構成すると興味深い巨大な（たとえば非常に大きい）磁気抵抗特性を示すと予想され、したがってたとえば磁気抵抗読取りヘッド・センサの候補とされる。

【0008】さらに、以前には、粒子サイズ分布が、直径で約5%未満の標準偏差を示すような秀れた均一な磁性遷移金属ナノクリスタルの再現性のある化学合成は困難または不可能であった。粒子の直径の標準偏差が5%未満の秀れたナノクリスタル・サイズの制御が不可能なため、これらの均質な遷移金属および金属合金のナノクリスタルの2次元および3次元の秩序のあるアセンブリを作成するあらゆる努力は無駄であった。金属ナノクリスタルを作成するための従来の方法には、機械的粉砕、金属蒸気凝縮、レーザ・アブレーション、電気火花エロージョンなどの物理的方法が含まれ、また化学的方法には金属塩の溶液相還元、金属カルボニル前駆体の熱分解、および電気化学めっきが含まれる。

【0009】適当な安定剤およびキャリア流体の存在下でこれらの物理的または化学的方法のどれかを直接に実施するか、または金属粒子を気相から適当な安定剤を含むキャリア流体中に析出させると、磁性コロイド（たとえばフェロ流体）が生成する。上記の方法は全て長年行われてきたが、本発明者らが示すレベルに達する遷移金属および金属合金の安定な磁性コロイドの生成に必要な制御のレベルの高度化が達成できなかった。

【0010】いくつかの要因が現行技術の有効性を制限している。第1に、磁性コロイドの分離/精製に係わる技術的な難度が高く、事実ここ10年になって初めて磁性材料に基づく材料および素子の性能の許容誤差が、粒子の直径の標準偏差が5%未満であるような、秀れたサイズの均一性を明確な利点とするまでに狭まった。第2に、医学およびバイオテクノロジー産業における磁気技術の驚異的な成長が多くの新用途を開いた。

【0011】このように、従来の技術は遷移金属および

金属合金の安定な磁性コロイドの製造に必要な制御を行うことができなかった。従来の金属粒子の化学的安定性が低いため、これを組み込んだシステムの信頼性に限界があり、金属酸化物粒子に固有の磁性上の弱点があるにもかかわらず多くの用途に金属酸化物のナノ粒子の広範な利用が促進された。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】従来方法の前記その他の問題に鑑みて、本発明の目的は、安定な単分散の元素、金属間化合物、合金、および被覆されたナノクリスタルを製造する安価な化学的方法を提供することである。

【0013】本発明の別の目的は、磁気記憶用適用例（記録媒体、読取りヘッドおよび書き込みヘッド）などの磁気記録用途のための精密に制御されたサイズおよび単分散度を有するナノクリスタル材料を提供することである。

【0014】本発明のさらに別の目的は、フェロ流体を作成することである。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明の第1の態様において、本発明者らは高品質の磁性ナノクリスタルが得られる単分散磁性元素および合金のナノ粒子を製造するための新規な安価で非常に便利な方法を開発した。

【0016】より具体的には、ナノ粒子を形成する方法は、遷移金属から金属前駆体溶液を形成するステップ、界面活性体溶液にこの金属前駆体溶液を加えるステップ、凝集剤を加えて永久凝集を起こすことなくナノ粒子を溶液から析出させるステップ、および非プロトン性溶媒を加えてナノ粒子の再分散または再コロイド化を行うステップを含む。

【0017】本発明の第2の態様において、ナノ粒子を形成する方法は、非反応性溶媒に溶かした界面活性剤（非イオン性界面活性剤（たとえば第三級有機ホスフィンなど）およびアニオン性界面活性剤（たとえばカルボキシレートなど）が最適）を含む金属塩前駆体溶液を形成するステップ、この溶液に薬剤を注入して金属塩を還元しその場でコロイド状金属粒子を生成するステップ、凝集剤を加えて永久凝集を起こすことなくナノ粒子を溶液から析出させ溶液に残る合成副生成物を分離するステップ、および非プロトン性溶媒を加えて精製されたナノ粒子の再分散または再コロイド化を行うステップを含む。

【0018】本発明の第3の態様では、ナノ粒子を形成する方法は、第1の温度で遷移金属錯体の金属前駆体溶液を形成するステップ、第1の温度より高い温度に加熱した界面活性剤溶液を形成するステップ、温度の高い界面活性剤溶液に金属前駆体溶液を注入してコロイド状金属粒子を生成させるステップ、この混合物に凝集剤を加えて永久凝集を起こすことなくナノ粒子を溶液から析出

させるステップ、および非プロトン性溶媒を加えてナノ粒子の再分散または再コロイド化を行うステップを含む。

【0019】本発明では、(C8～C22などの)長鎖2価アルコール(ジオールなど)の使用によってコバルト塩(たとえばアセテートなどのカルボキシレート)またはベータ・ジケトナート(たとえばアセチルアセトナート)を還元して六方最密充填コバルト粒子を合成することが好ましい。面心コバルト・ナノクリスタルは、たとえば、ゼロ価コバルト錯体(たとえばコバルトカルボニル、およびコバルト有機ホスフィン錯体)の熱分解で得られる。新規立方晶コバルト・ナノ粒子はコバルト塩のスーパーハイドライド(商標)(superhydride)還元によって調製される。

【0020】さらに、本発明では全てのタイプのコバルト粒子を(C8～C22などの)長鎖カルボン酸、最適にはオレイン酸とトリアルキルホスフィンの組合せにより安定化することが好ましい。粒子が溶液相中または空気中固体状態で容易に取り扱えるのでこの安定化は有効である。この粒子は一連の通常の非プロトン性溶媒(たとえばエーテル、アルカン、アレーン、塩素化炭化水素などの)中に容易に再分散できる。さらに、サイズ選択的析出は(たとえば好ましくは非溶媒(たとえばアルコール)を粒子の非プロトン性溶媒であるアルカンの溶液に加えることにより)元の分布から単分散ナノクリスタル分画を分離する。コバルト系粒子の他に、本発明はNi、Cu、Pd、Pt、およびAgのナノ粒子を作成するのにも有用である。本発明は2元金属間化合物(Co₃Pt、CoPt、CoPt₃、Fe₃Pt、FePt、およびFePt₃)、2元合金(たとえばCo/Ni、Ni/Fe、Co/Fe)、および3元合金(たとえばCo/Fe/Ni)を生成する。本発明はまた、被覆(たとえばCo-AgおよびCo-Ptなど)ナノ構造粒子も生成する。

【0021】このように、本発明の独特で自明でない特徴により、安定な単分散元素、金属間化合物、合金、および被覆磁性ナノクリスタルを製造する安価な化学的方法が提供される。さらに、磁性記録媒体、読取りヘッドおよび書き込みヘッドなどの磁気記録適用例のための制御されたサイズおよび単分散性を有するナノクリスタル材料が効率的に製造され、フェロ流体が安価に製造される。

【0022】したがって、本発明は、基本的に元素コバルト、ニッケル、または鉄、金属間化合物(たとえばCoPtおよびFePt)または合金(たとえばCo/Ni、Co/Fe、およびNi/Feなどの2元合金、およびCo/Fe/Niその他などの3元合金)のナノメートル・サイズの(たとえば実質的に約1～約20nmの範囲内の)単結晶(たとえばナノクリスタル)、コロイド安定剤、および有機キャリア流体からなる単分散磁

性コロイド(たとえばフェロ流体などの)を製造する改良された方法を提供する。

【0023】本発明に従って磁性コロイドを製造する方法において、いくつかの重要な技術革新がナノクリスタルのサイズ、形状、結晶構造の均一性、およびナノクリスタルの化学的劣化(たとえば酸化)に対する改良された抵抗性を実質的に改善する。

【0024】たとえば、いくつかの技術革新には、1) 反応に必要な試薬の少なくとも1つを含む溶液を、(好ましくはAr、He、またはN₂などの)不活性ガス雰囲気下で激しく攪拌されている他の全ての必要な試薬の熱溶液を入れたフラスコ中に急速に(本願では、「急速」は5秒未満、より好適には0.5～2秒の間での試薬全量の送達を意味する)注入することによる、核形成現象の制御、2) 金属粒子の成長を達成するための第三級のアシルホスフィンまたはアリールホスフィンの添加、3) 個々のナノクリスタルの結晶品質を改良するために標準的方法より高い温度で成長を制御するための反応媒体の組成の変更、および4) 10%未満(好適には5%未満)の直径の標準偏差に粒子サイズ分布を狭めるためのサイズ選択的析出と合成の初期段階後の遠心分離の使用が含まれる。

【0025】高品質の磁性ナノクリスタルが単離される媒体を提供することに加えて、フェロ流体の組成および性能の制御を改善するために上記の技術革新を単独でまたは組み合わせで用いることができる。

【0026】

【発明の実施の形態】一般に本発明は、高品質の磁性ナノクリスタルが形成される、単分散磁性元素および合金ナノ粒子を製造するための安価かつ効率的な方法である。下記のように、たとえば六方最密充填(hcp)コバルト粒子は長鎖(ジオールなどの)2価アルコールによる酢酸コバルトの還元によって合成され、たとえばジコバルトオクタカルボニルの熱分解により面心コバルト(fcc)ナノクリスタルが得られる。新規な立方コバルト・ナノ粒子はコバルト塩のスーパーハイドライド(商標)還元によって製造される。

【0027】本発明により、全てのタイプのコバルト粒子がオレイン酸とトリアルキルホスフィンの組合せによって安定化され、それによって粒子は溶液相中においてまたは空気中で固体として容易に扱うことができるようになる。粒子は非プロトン性溶媒中に容易に再分散できる。さらに、(たとえば、好ましくは粒子のアルカン溶液に非溶媒アルコールを添加することによって)サイズ選択的析出により単分散ナノクリスタルが得られる。本発明は、これだけに限定されるものではないが、下記のようにNi、Cu、Pd、Pt、およびAgのナノ粒子の製造にも有用である。本発明は(CoPt、FePtなどの)金属間化合物、(Co/Ni、Co/Fe、Fe/Niなどの)2元合金および(Co/Fe/Niな

どの) 3元合金、および(Co-Ag、Co-Pt、Fe-Ni-Agなどの)被覆粒子を生成する。

【0028】したがって、安定な単分散元素、金属間化合物、被覆、および合金の磁性ナノクリスタルを製造する安価な化学的方法が提供される。さらに、ディスクやヘッド媒体などの磁気記録適用例のための制御されたサイズおよび単分散性を有するナノクリスタル材料が効率的に製造され、フェロ流体が安価に製造される。

【0029】第1の実施形態に関しては、トリアルキルホスフィンが σ 供与および π 逆結合性によりゼロ価金属を安定化する周知のリガンドであるので、1つの安定化リガンドとして選択される。

【0030】本発明では(たとえばトリブチル、トリオクチル、トリフェニルなどの)対称3級ホスフィンまたは(ジメチルオクチルホスフィンなどの)非対称ホスフィンなど複数の異なるホスフィンを用いることができる。これらのホスフィンは単独で用いてもよいが、状況によっては組み合わせて用いることができる。しかし、

したがって得られる安定剤は：スルホン酸 $R-SO_2OH$
 スルフィン酸 $R-SOOH$
 ホスフィン酸 R_2POOH
 ホスホン酸 $R-OPO(OH)_2$
 カルボン酸 $R-COOH$
 チオール $R-SH$ である。

有機安定剤材料の特に好ましい選択肢はオレイン酸である。

【0033】オレイン酸はコロイドの安定化において周知の界面活性剤であり、鉄ナノ粒子を保護するのに用いられてきた。オレイン酸の比較的長い(たとえば、オレイン酸は18炭素鎖を有し長さは ~ 20 オングストロームである。オレイン酸は脂肪族ではなく二重結合が1つある)鎖は粒子間の強い磁気相互作用を打ち消す重要な立体障害を与える。エルカ酸やリノール酸など類似の長鎖カルボン酸もオレイン酸同様に(たとえば、8 \sim 22の間の炭素原子を有する長鎖有機酸を単独でまたは組み合わせて用いることができる)用いられてきた。オレイン酸は(オリーブ油など)容易に入手できる安価な天然資源であるので、通常好ましい。しかし、カルボン酸のみでは成長するCo粒子を保護して最適に成長させることができない。

【0034】前記ホスフィンと有機安定剤の組合せ(たとえば、トリオルガノホスフィンとカルボン酸との組合せなど)は粒子の成長および安定化に対する秀れた制御を提供する。ジデシルエーテルおよびジドデシルエーテルも用いることができるが、フェニルエーテルまたは n -オクチルエーテルはその低コストおよび高沸点のため溶媒として好適に用いられる。反応は必要なナノ粒子および溶媒の沸点により100 $^{\circ}C \sim 360^{\circ}C$ の範囲の温度で行うことができるが、 $\sim 240^{\circ}C$ がより好ましい。温度がこの温度範囲より低いと粒子が成長しない。温度が

本発明者らはトリアルキルホスフィンが粒子の成長速度を低減するが、粒子が(たとえば、100 $^{\circ}C \sim 350^{\circ}C$ の間の温度で20nmより大きい)分散できない凝集体に成長するのを防止しないことを知った。

【0031】一般に本発明によれば、界面活性剤は、式R-Xで表される長鎖有機化合物である「有機安定剤」を含み、式中

(1) Rは直鎖または分岐ハイドロカーボンまたはフルオロカーボン鎖である「テール基」である。Rは通常8 \sim 22の炭素原子を含む。

(2) Xはナノ粒子表面に特定の化学結合を提供する部分(X)である「ヘッド基」である。活性基はスルフィネート($-SOOH$)、スルホネート($-SO_2OH$)、ホスフィネート($-POOH$)、ホスホネート($-PO(OH)_2$)、カルボキシレート、およびチオールとすることができる。

【0032】

この範囲より高いと粒子は制御されないで成長し、望ましくない副産物の生成が増加する。

【0035】当技術分野で周知の方法であるポリオール法では、ジオールによる金属塩の還元を行う。一般手順では金属前駆体を純粋(neat)なジオールに溶解し、加熱して金属塩の還元を開始させ粒子を作成する。時間的に分離した核形成ステップはなく、サイズ制御は殆どまたは全くない。したがって、ポリオール法は酢酸コバルトを含む金属塩を金属粒子に還元するのに用いられてきた。還元剤としてエチレングリコールが最も多く用いられる。還元は何時間(たとえば通常数時間)かかり、化学的に比較的不活性なAg、Pt、Pd粒子など後半の遷移金属以外は粒子の安定化が困難である。従来のコバルトのポリオール還元では、最終生成物はコバルトのhcp相とfcc相を含む。

【0036】エチレングリコールに比べて、1, 2-オクタジオール、1, 2-ドデカンジオール、1, 2-ヘキサデカンジオールなどの長鎖ジオールは高い沸点

(たとえば、エチレングリコールの沸点200 $^{\circ}C$ に対して200 \sim 300 $^{\circ}C$)を有し、還流下で用いると長鎖ジオールは容易に急速に金属塩を還元することができる。したがって、これらのジオールによる200 \sim 240 $^{\circ}C$ での酢酸コバルトの還元は20分以内で終了する。長鎖ジオールを用いることによってもたらされる最も重要な改善は、高沸点溶媒に溶解したときにこれらの分子が合成中に粒子を分散状態に保つことである。従来法では、

エチレングリコールやプロピレングリコールなど純粋ジオールを用いると、主として生成する粒子がジオールに不溶で直ちに凝集するため失敗する。本発明による方法およびプロセスは不活性溶媒および長鎖ジオールを用いることによりこれを回避する。ジコバルトオクタカルボニルの熱分解はfccコバルトに用いられる別の既知の還元法である。

【0037】粒子の成長を制御するために種々のポリマーおよび界面活性剤が従来用いられてきた。しかし、粒子の酸化が容易に起こり、通常は酸化コバルト粒子が得られる。スーパーハイドライド（商標）(LiBHET₃)が、テトラヒドロフラン中アルキルアンモニウムブロマイド(R₄NBr)の存在下で室温で金属ハライドを還元し、小さい粒子(<約4 nm)を与えるのに用いられてきた。

【0038】本発明によれば、(オクチルエーテルまたはフェニルエーテルなどの)高沸点エーテル中で約100℃〜240℃での還元を用いて、コバルトの新しい結晶相を表す明瞭なX線粉末パターンが得られる。本発明では、オレイン酸とトリアルキルホスフィンの組合せによって3種のコバルトのナノ粒子全ての安定化が得られる。Ni、Cu、Pd、Agなど他の金属系でも同じ原理が成立する。CoおよびNi系合金のナノ粒子は化学的に比較的の不活性な粒子である。最終製品も同様に容易に製造できることは、本発明の明細書を読めば当業者は理解されよう。

【0039】本発明による方法の例については、合成は(C₈〜C₂₂などの)長鎖カルボン酸とトリアルキルホスフィンの存在下で還元剤またはジコバルトオクタカルボニルのエーテル溶液を注入することによって開始した。注入による試薬の導入は全量の送達に5秒以内の1回の注入であることが好ましい。

【0040】還元または分解は短時間に(たとえば約10分)起こり、時間的に分離した均一核形成が起こる。粒子の成長は30分未満で終了し、コバルトまたは他の金属および合金の粒子は不活性雰囲気のプロtectionなしで扱うことができた。上記の数時間かかった従来法に比べてナノ粒子の成長における本発明の方法は非常に(たとえば従来法とは桁違いに)効率的である。

【0041】本発明に従って、粒子のヘキサン溶液に非溶媒エチルアルコールを滴下してサイズ選択的析出を行い、アルカン溶媒に容易に再分散できる実質的に単分散のコバルト・ナノクリスタルを生成した。

【0042】最終製品の結晶相をX線粉末回折によって測定し、電子線回折を選択した。元素状コバルトの既知の安定相は常圧では2つだけである。hcp型は425℃以下の温度で安定であり、fcc型はより高温で安定な構造である。

【0043】図1に本発明による上記の方法で製造したhcpコバルト・ナノクリスタルのX線パターンを示

す。2θ=49、52、55、91°に現れるピークはそれぞれd₁₀₀=2.17 Å、d₀₀₂=2.02 Å、d₁₀₁=1.91 Å、d₁₁₀=1.25 Åに相当し、六方最密充填(hcp)コバルト結晶相の各ピークに合致する。サンプルのサイズの減少に伴う反射線幅の広がりには「有限サイズ広がり」と呼ばれる。線幅の詳細な分析は一般にナノクリスタルのサイズの決定に利用される。図2はバルクfcc格子間隔を確認するfccコバルト・ナノクリスタルのサンプルのX線回折パターンを示す。スーパーハイドライド（商標）還元による粒子のX線パターンは図3に示すようにコバルトのhcp相にもfcc相にも合致せず、Mn金属の特殊なβ相と同じ対称性を示す。このパターンは、Mnおよびコバルト原子のサイズの相違を考慮するとβ-Mn構造の対称によく一致する。ただし、この構造は300℃以上の温度では安定でない。この熱的不安定性を利用してナノクリスタルの内部構造をfccまたはhcp型に変換し磁気異方性を変える簡単なルートを提供するのに利用できる。この新規な立方晶は300℃でhcpコバルト相に、500℃でfccコバルト相に変化させることができる。X線分析から、CoOおよびCoP相に相当する明確なピークは検出されず、元素分析はリンの含有率が3%未満であることを示している。

【0044】安定化リガンドの比率に応じて、異なる粒子サイズが調製でき、安定剤/界面活性剤と金属前駆体溶液との比が大ききときにより小さい粒子が優位となる。たとえば、1当量のトリアルキルホスフィンと1当量のオレイン酸(たとえば、トリアルキルホスフィンとオレイン酸の比が1:1)の存在下で2当量(たとえば、モル比)のコバルト源を還元する場合約13 nmまでの粒子ができ、より多い当量のオレイン酸とトリアルキルホスフィン(たとえば、トリアルキルホスフィンおよびオレイン酸と金属源の比が2:1:1より大)の存在下ではより小さい粒子が得られる。粒子サイズの下限は特になが、最小のコバルト含有種はよく形成された内部格子を有するには原子数が少なすぎ、分子種により似ている。

【0045】図1の挿入図100はこうして調製したhcpコバルト粒子の一連のX線パターンを示す。粒子を300℃で真空中でアニールすると安定化リガンドが失われ、挿入図100の波形にその回折パターンを示すより大きいナノクリスタルの不溶性の塊が生成する。X線回折パターンに示すように(たとえば、図1の挿入図100参照)粒子はこのアニール条件で拡散し成長して、空気に対して非常に敏感になる。このサンプルを空気に曝すと、直ちに酸化コバルト粒子が得られる。

【0046】粒子サイズおよびサイズ分布を測定するために、約500 ppmの生成物を含むオクタンまたはドデカン溶液1滴を炭素被覆銅グリッド上に落とす。具体的には1滴のコロイドを炭素被覆銅TEMグリッドの上

に落とす。この溶液を常温常圧でゆっくりと蒸発させる。最後にこのグリッドを真空チャンバ内で室温で真空下で乾燥する。

【0047】約6 nmのhcpコバルト・ナノクリスタルのTEM（透過電子顕微鏡）写真を図4に示す。約8.5 nmの β -Mn型コバルト粒子のTEM写真を図5に示す。

【0048】それぞれの場合にナノクリスタルはサイズが非常に均等で、粒子は表面に付着したオレイン酸の層により互いに分離される。コバルトカルボニルを分解すると高品質のfccコバルト・ナノクリスタルが得られる。

【0049】図6に示すように、室温のアモルファス炭素膜上の8 nmの単分散fccコバルト・ナノクリスタルのテラス状の多重層を示す。この3次元配列は極めて均一なサイズおよび形状の単分散粒子系でのみ可能である。粒子間の引きつけ合う磁気およびファン・デル・ワールス相互作用により、粒子は自己アセンブリして多層テラス状超格子構造を作る傾向がある。

【0050】グリッドを60℃で調製すると、加えられた熱エネルギーが蒸発中に粒子を最低エネルギーの格子位置に拡散させ、明確なファセットのある超格子が得られる。この超格子の六方晶パターンを図7に示すが、これはこの構造中の個々のナノクリスタルの本来の六方晶充填を暗示している。グリッドの平面に磁場をかけてTEM分析用のサンプルを溶液から付着させると、コバルト粒子は磁場の方向に沿って組織化する傾向があり、図8に示すようにコバルト粒子の縞状の超格子を生じる。

【0051】固体表面上でナノ構造金属粒子が秩序ある構造で自己アセンブリすることは、本発明で取り上げている調製上の挑戦課題である。この挑戦課題は、記録および再生媒体、読取りセンサおよび書き込みセンサ（たとえばディスク、ヘッドなどの媒体）を含む種々の異なる適用例に好適な独特の電子的または磁氣的性質あるいはその両方を有する構造的に均質な材料を製作できそうだとの見通しにより推進される。

【0052】本発明に従って調製されるコバルト粒子は高度の秩序を示す。このナノクリスタルは六方最密充填（hcp）構造に自己組織化する傾向がある。粒子のTEM写真はコバルト核の中心間距離が約3.5 nmに達することを示している。オレイン酸の鎖長は約2.5 nmである。したがって、約3.5 nmの間隔は粒子表面の保護マントルが互いに絡み合うことを意味する。粒子の周りのオレイン酸は1, 2-ヘキサジエン酸、ポリブタジエンジカルボン酸など他の種々の酸で置き換えることができる。

【0053】固体表面上の磁気量子点のナノエンジニアリングによるスペーシングが単にカルボン酸のアルキル基の長さを変えることにより可能であることは、この開示を読めばその範囲内で当業者には自明であろう。

【0054】粒子を生体系に用いるなど他の可能な適用例を追求する際には、ポリビニルピロリドン（PVP）、DNA、ポリペプチド、または他の生体分子中の基本単位であるアセチルアミド基を含むので、別の種類の安定化リガンドとして選択することができる。PVPがオレイン酸と容易に置き換わってPVPで保護された粒子を形成することを結果が示している。この場合、リガンドとしてオレイン酸を用いて形成された超格子は消える。粒子は典型的なポリマー結合パターンでよく分散し、図9に示すように、本発明に従って調製した粒子が生物学的標識付けおよび撮像において大きい可能性を有することを示している。さらに、粒子が溶解し易いことは生体産物の磁気分離にとって望ましい。

【0055】磁気測定はQuantum Design社の超伝導量子干渉デバイス（SQUID）磁力計MPMS2を用いて行った。まず、サンプルを（たとえば、オレイン酸を安定化リガンドとして用いて）ペンタンまたはヘキサンに、あるいは（たとえば、PVPを安定化リガンドとして用いて）ジクロロメタンに溶解し、高品質石英管に装入した。

【0056】溶媒を蒸発させ、生成物を真空下、室温で乾燥した。磁化の温度依存性をゼロ磁場冷却（ZFC）／磁場冷却（FC）法に従って100 e磁場中で5～300°Kで測定した。コバルトの臨界サイズは数十ナノメートル程度なので、ここで調製される粒子は一群の単一磁区であった。この超微細状況において、熱変動（fluctuation）が磁性結晶異方性に打ち勝って、超常磁性が生じ、磁化容易軸に沿って粒子の磁化が変化する。このことは図10のグラフに示すように、粒子の温度依存性磁化において典型的に示される。具体的には図10はサイズの異なるコバルト粒子の磁化と温度の関係を示す。

【0057】図10に示すように、約3 nm～約10 nmの範囲のサイズの粒子は室温で超常磁性である。しかし、超常磁性特性は低温でブロックされる。約9 nmのサイズを有する粒子ではブロック温度は T_B ＝約255°Kで生じ、約6 nmおよび約3 nmの粒子では T_B はそれぞれ約47°Kおよび約15°Kにあり（たとえば、図10参照）、サイズに依存するブロック挙動を示している。

【0058】粒子の強磁性特性はヒステシス挙動によって調べることができる。M-H（磁化対磁場強度）ヒステシス・ループは5°Kで1.0 Tまでの磁場で記録される。サイズおよび温度に依存するヒステシス曲線を図11に示す。

【0059】約11 nmの粒子では保磁力は2000 Oeに達するが、粒子サイズが約9 nmから約6 nm、さらに約3 nmへと小さくなるに従って、保磁力はそれぞれ約897 Oeから約291 Oe、さらに約219 Oeへと減少する。室温では、サイズが約9 nm未

満の粒子のヒステシスはなくなるが、サイズが約11 nmの粒子は依然としてH_c約135 Oeの強磁性挙動を示す（たとえば、図10参照）。これらの値は前の実験結果と良く対応し、超常磁性限界（たとえば、コバルトでは約11 nm付近）を超えると粒子の保磁力は粒子の体積が減少するにつれて急激に低下することを示している。

【0060】将来の超高密度記録媒体には平均直径約8～10 nm以下、H_cが2500 Oeと高い均質な粒子が必要となると予想されていた。元素状コバルト粒子は超常磁性限界のために室温でこのような媒体として用いることはまずできないが、本発明の合成法は高密度記録の応用例（ヘッド、ディスクなどの媒体）に使用できる強磁性材料を示す。

【0061】具体的には、本発明者らは本発明の合成方法を他の金属系に拡張することに成功した。

【0062】たとえば、単分散fccNiナノクリスタル、ならびにより重要な単分散Co-Pt金属間化合物粒子およびCo-NiやNi-Fe粒子などの合金ナノ粒子（たとえば、サイズ約20 nmまで）が、対応する金属酢酸塩または金属アセチルアセトナートの還元によって作成された。Ni-Fe粒子材料は巨大磁気抵抗ヘッドに用いられる。Co-Pt合金粒子は「超高密度記録媒体」用の粒子として知られている。より均質で、よく単離されたCo-Pt合金粒子を作成することは本発明の重要な目的であり、本発明の方法は単分散Co-Ptナノクリスタルの作成に寄与する。

【0063】したがって上記のように、本発明は金属ナノ粒子を生成する金属塩の溶液相高温還元および中性の有機金属前駆体の分解を達成する。粒子の安定化はたとえばオレイン酸とトリアルキルホスフィンの組合せで達成される。単分散ナノクリスタルはサイズ選択的析出により分離することができる。個々の粒子は有機層により互いに十分に単離される。したがって、これらの粒子の粒子間交換（intergranular exchange）は大幅に低減される。

【0064】図12はナノ粒子の核形成を制御するために試薬の注入を用いる本発明の相合成法を強調して示す。

【0065】図13は単分散のミクロン・サイズのイオウ・コロイドの成長を記述する単分散コロイド製造に必要な条件の標準的な表現である。その重要な特徴は時間的に分離した核形成とこれに続く核上への遅い成長である。この一般的な反応の概略に合致する一連の具体的な化学的手法を設計することにより、本発明者らは単分散磁性ナノクリスタルの成長の条件を最適化した。

【0066】図14は下記の実施例に記述するサイズ選択的析出の基本ステップを示す。

【0067】図15はコロイド分散液を固体基板上に蒸着させることによるナノ粒子の規則的配列の形成を概略

的に示す。

【0068】図16は提示した技術革新によって得られるfccコバルト粒子の極端な均一性を示す。図16のTEM写真の高倍率図はナノクリスタルの六方最密充填を明確に示し、下層の粒子の位置を明らかにすることにより、アセンブリの三次元構造を確認する超格子中の1つの空隙を示している。

【0069】図17は本発明の方法の1つである方法150のフローチャートを示し、図18は第2の方法をフローチャート160に示す。

【0070】図17では、ナノ粒子を形成する本発明の方法は、界面活性剤溶液と共に金属前駆体溶液を形成する第1のステップ1501を含む。この金属前駆体溶液は遷移金属から形成される。上記および下記の実施例中に述べるように、金属前駆体溶液は遷移金属の錯体または塩から形成することができる。金属前駆体溶液と界面活性剤溶液を一括に調製する際に、上記および下記の実施例中に述べるように、金属前駆体溶液を界面活性剤溶液に注入してもよく、その逆でもよい。界面活性剤溶液は所定の温度（たとえば、室温より高い温度が好適）で予め作ってもよい。金属前駆体溶液および界面活性剤溶液の調製は室温または約100℃～300℃の高温で行うことができ、約240℃が最も好ましい。

【0071】ステップ1502で、（金属前駆体溶液と界面活性剤溶液などの）混合物を約100℃～300℃の温度に加熱するが、約240℃が最も好ましい。

【0072】ステップ1503で、金属前駆体溶液および界面活性剤溶液に還元剤を加える（たとえば、急速に注入する）。

【0073】ステップ1504で、上記および下記の実施例中に述べるように、この混合物を冷却し、凝集剤をコロイド分散液に加えて、ナノ粒子を永久凝集することなく溶液から析出させる。

【0074】ステップ1505で、沈殿（たとえば、粒子）を分離する。

【0075】ステップ1506で、（非プロトン性炭化水素溶媒などの）溶媒を沈殿に加え、それによって沈殿の再溶解（たとえば、ナノ粒子を再分散または再コロイド化する）を可能にする。

【0076】ステップ1507で、アルコール滴定によりサイズ選択的沈殿を行い、ステップ1508で、サイズ分布が受け入れられるかどうかを判定する。受け入れられるならばプロセスは終了する。サイズ分布が受け入れられるものでなければ、所望によりステップ1505～1508を繰り返してサイズ分布を狭める。

【0077】図18は、遷移金属から金属前駆体溶液を調製する第1のステップ1601を含む、ナノ粒子を形成する本発明の方法の別法のフローチャートを示す。上記および下記の実施例中に述べるように、金属前駆体溶液は遷移金属の錯体または塩から形成することができ

る。このようなステップは室温または約100℃～300℃の高温で行うことができるが、約240℃が最も好ましい。

【0078】ステップ1602で、上記および下記の実施例中に述べるように、界面活性剤溶液を調製し加熱する。この界面活性剤溶液は所定の温度（たとえば、室温より高い温度が好適である）で予め作成してもよい。

【0079】ステップ1603で、金属前駆体溶液を熱い界面活性剤溶液に加える（たとえば急速に注入する）。金属前駆体溶液を界面活性剤溶液に加える（たとえば急速に注入する）代わりに、界面活性剤溶液を金属前駆体溶液に加える（たとえば急速に注入する）こともできることに留意されたい。

【0080】ステップ1604で、上記および下記の実施例中に述べるように、（コロイド分散液などの）混合物を冷却し、これに凝集剤を加え、沈殿（粒子）を分離させる。

【0081】ステップ1605で、この沈殿を分離する。具体的には、この粒子（ナノ粒子）を永久凝集させることなく溶液から析出させる。

【0082】最後にステップ1606で、溶媒（たとえば、非プロトン性炭化水素溶媒）を沈殿に加えてこれを再溶解させる（ナノ粒子を再分散または再コロイド化させる）。

【0083】ステップ1607では、アルコール滴定によりサイズ選択的沈殿を行い、ステップ1608で、サイズ分布が受け入れられるかどうかを判定する。受け入れられるならばプロセスは終了する。サイズ分布が受け入れられるものでなければ、所望によりステップ1605～1608を繰り返してサイズ分布を狭める。

【0084】したがって、本発明の方法は、以下の実施例に説明するように、単分散遷移金属ナノ構造を生成する独特で自明でない方法を提供する。

【0085】

【実施例】実施例1

単分散6nm hcpコバルト・ナノ粒子を下記のように合成した。まず酢酸コバルト4水和物/オレイン酸/ PR_3 /フェニルエーテルを1ミリモル/2ミリモル/2ミリモル/10mlの比率で窒素雰囲気下で（たとえば、図12に示す）閉容器中で混合し、約30分間かけて240℃に加熱した。金属前駆体の完全溶解は澄明な暗青色の溶液の生成によって示されることに留意されたい。

【0086】コバルトの2.5当量の1, 2-ドデカンジオールの80℃フェニルエーテル溶液をセブタムを通して（たとえば、マグネチック・スターラー、または機械的装置により）激しく攪拌されている金属前駆体溶液に手早く（1～2秒で）注入し、金属塩の還元を開始させた。溶液の色は、青いコバルト塩種が消費され黒いコバルト金属粒子が生成するにつれて、5分間で紺青色か

ら黒色に変化した。この黒色溶液を240℃で合計約15分間激しく攪拌して粒子の成長を完了させ、次いで反応混合物を室温に冷却した。反応混合物が60℃以下に冷却された後、空気に対して安定な磁性の黒い沈殿が溶液から分離し始めるまで（たとえば、図14に示すように）メタノールを滴下した。次いで、沈殿を（たとえば、図14に示すように）遠心分離または濾過によって分離し、その後上澄液を廃棄し、約100～500マイクロリットルのオレイン酸の存在下で黒いワックス状の磁性沈殿をヘキサン中に再分散させた。このヘキサン溶液を短鎖アルコール（メタノール、エタノール、プロパノール、またはイソプロパノールあるいはその組合せなど、しかし好ましくはエタノール）で滴定することによりサイズ選択的沈殿を行った。

【0087】金属塩混合物を用いて金属前駆体溶液を調製することで同様の手順で、遷移金属の（CoPt、 Co_3Pt などの）磁性金属間化合物、および、たとえばCo/Ni、Ni/Feなどの合金の粒子を合成することができる。金属間化合物粒子相および合金の組成は、出発金属塩のモル比を変えることにより容易に調節できる。酢酸ニッケル4水和物、酢酸鉄、および白金アセチルアセトナートをそれぞれNi、Fe、およびPt源として用いた。

【0088】実施例2

単分散8nm fccコバルト・ナノクリスタルを以下のように調製した。まず、オレイン酸/ PR_3 /フェニルエーテルを窒素雰囲気下でそれぞれ1ミリモル/1ミリモル/20mlの比率で混合し、約30分間かけて200℃に加熱した。ジコバルトオクタカルボニル（1ミリモル）のフェニルエーテル溶液を（たとえば、マグネチック・スターラーまたは機械的装置により）激しく攪拌している熱い混合物に注入した。瞬時に黒い溶液が生成し、カルボニルの分解およびコバルト粒子の生成を示した。

【0089】この溶液を200℃で合計15分間激しく攪拌し、次いで室温に冷却した。（たとえば、図14に示すように）メタノールの滴下により空気に対して安定な磁性の黒色沈殿が生成した。生成した、空気に対して安定な磁性の黒色沈殿を遠心分離または濾過によって分離し、上澄液を廃棄した。約100～500マイクロリットルのオレイン酸の存在下でヘキサン中に黒いワックス状の磁性生成物を再分散させた。このヘキサン溶液をエタノールで滴定することによりサイズ選択的沈殿を行った。

【0090】実施例1の方法とは対照的に、実施例2の方法は異なる結晶相を有する粒子を得る方法を提供する。さらに、実施例2の方法は、実施例1よりも異なる結晶構造へのよりよい経路およびよりよい初期粒子サイズ分布を提供し、より少ない繰り返ステップ数のサイズ選択的沈殿で単分散粒子の単離が可能になる。

【0091】カルボニル分解法は図13に示す単分散コロイドの理想的な成長曲線により近づくので、改善された初期のサイズ分布が得られる。カルボニル分解の反応速度はポリオール還元より遙かに急速に、より時間的に分離した核形成現象、および反応の核形成段階と成長段階のよりよい分離をもたらす。カルボニル分解手順を用いる材料製造が極めて均質なことは、図16のTEM写真で明らかである。

【0092】図16では、8nm直径のfccコバルト粒子のアセンブリが規則的な3次元配列（たとえば、コロイド結晶またはナノクリスタル超格子とも称される）に構成されている。画像中の粒子の統計解析では、粒子サイズの標準偏差が直径の5%未満に限定されていると評価される。このアセンブリの著しい規則性は構成粒子の均質性を明確に示している。

【0093】実施例3

単分散10nm立方晶コバルト・ナノ粒子を下記のように作成した。まず、 CoCl_2 （無水物）／オレイン酸／トリブチルホスフィン／*n*-オクチルエーテルをそれぞれ1ミリモル／1ミリモル／3ミリモル／20mlの比率で窒素雰囲気下で混合し、200℃に加熱した。 LiBHET_3 （スーパーハイドライド（商標））（2ミリモル）を熱い青色溶液に激しく攪拌しながら注入した。黒／茶色溶液が直ちに生じ、 CoCl_2 の還元およびコバルト粒子の生成を示した。この溶液を200℃で約15分間攪拌し、60℃以下に冷却した。エタノールを加えると、たとえば図14に示すような空気に対して安定な磁性黒色沈殿が生成した。沈殿を遠心分離または濾過で分離し、続いて上澄液を廃棄した。磁性のワックス状生成物を約100～500マイクロリットルのオレイン酸の存在下でヘキサン中に再分散した。このヘキサン溶液をエタノールで滴定し、サイズ選択的沈殿を行った。

【0094】実施例3の生成物は、コバルト粒子のさらに別の結晶相をもたらし、様々な用途へのより多くの材料選択肢が可能になった。この材料はマンガンのβ相の結晶対称性を示す。この新規な相のコバルトは続いて制御したアニールによりhcpまたはfcc結晶構造に変換できる。この（β-マンガン状）ナノ粒子を400℃以下の温度で加熱すると、この材料は主としてhcp粒子に変換される（たとえば、hcpは425℃以下で好ましいバルク相である）。アニールを400℃より高い温度で行うと、実施例3の方法で生成したナノ粒子はfcc粒子（たとえば、425℃以上の温度での安定バルク相）に変換される。図3の回折パターンはこの構造遷移を示している。

【0095】アルキルポリハイドライド還元の反応速度論および速度はカルボニル分解（実施例2の方法）に似ているが、（実施例1の方法などの）ポリオール還元より遙かに急速に、時間的に分離した核形成現象、および

反応の核形成段階と成長段階のよい分離をもたらす。スーパーハイドライド（商標）還元法を用いて製造した材料が極めて均質なことは、図5のTEM写真で明白である。

【0096】図5では、直径8nmのコバルト粒子のアセンブリが規則的な3次元配列（たとえば、コロイド結晶またはナノクリスタル超格子とも称される）に組織化されている。画像中の粒子の統計解析では、粒子サイズの標準偏差が直径の5%以下に限定されていると評価される。この場合も、このアセンブリの著しい規則性は構成粒子の均質性を明確に示している。

【0097】実施例4

Ag被覆コバルト粒子では、プロセスは下記の通りであった。まず、上記のように（たとえば、実施例1、2、および3の方法のいずれか）合成したコバルト粒子を N_2 下でフェニルエーテルに再分散させた。 AgNO_3 および1, 2-ドデカンジオール（ AgNO_3 1当量以上）を分散液に加えた。この混合物を室温で約10分間機械的または磁氣的に攪拌し、試薬を完全に溶解させた。次いで、攪拌を続けながら温度を20分間かけてゆっくり100℃に上昇させ、100℃に10分間保った。

【0098】室温に冷却した後、混合物をメタノールで処理すると、空気に対して安定な黒茶色の析出を生じ、これを遠心分離した。遠心分離の後、上澄液を廃棄した。約100～500マイクロリットルのオレイン酸の存在下でこの生成物をヘキサン中に再分散させた。ヘキサン溶液をエタノールで滴定することにより、サイズ選択的析出を行った。

【0099】単に、 AgNO_3 を酢酸パラジウム、酢酸白金、および酢酸ニッケルで置き換えることにより、同様の手順を用いて、それぞれPdおよびPt被覆Co粒子および他の強磁性金属系（たとえば、Ni系）被覆ナノクリスタルを調製することができる。得られた粒子は各々化学的活性の低い金属の表面殻を有し、したがって粒子の耐食性が向上し、新しい化学基を表面に結合させることが可能になる。

【0100】粒子の表面の化学的状態を変化させることが可能なため、スルフィド結合により新しい生物的に活性な基の結合が容易になる。スルフィド結合した生体分子を有するAuおよびAgナノ粒子の使用はよく確立されており、上記の手順によりこの分野の既存の技術を全て活用してこの磁性コアシェル構造の表面を生物学的タグ付けおよび分離の用途に誘導体化（derivatize）することができる。

【0101】したがって、上記の記述および実施例から明らかなように、本発明は磁性遷移金属ナノクリスタル（コロイド）の化学合成とそれを2次元および3次元の規則的格子に組み立てる方法、ならびに分散コロイドおよび規則的格子を使用する方法を提供する。

【0102】より具体的には、上記のように、本発明は、磁性遷移金属コロイド（たとえば、 Co 、 Fe 、 Ni 、および x が0～1の範囲のモル分率である $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}$ 、 $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ 、および $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ や、 $x+y+z=1$ （ x 、 y 、 z はモル分率）である $\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{Ni}_z$ などそれらの合金で、直径が約1～20nmの範囲にあり、標準偏差が直径の5%以下のもの）の化学合成の方法を提供する。上述のように、本発明は、均一性の低いコロイド状または粒子状磁性材料が現在用いられている応用分野で、これらの非常に均質な分散した磁性ナノクリスタルを利用し、顕著な利益が得られる。

【0103】本発明をいくつかの好ましい実施形態について説明したが、本発明が添付の特許請求の範囲の精神および範囲内で変更を加えて実施できることを当業者は理解されよう。

【0104】たとえば、分散した磁性ナノクリスタルにもそのナノクリスタルの組織化された薄膜にも多くの有用な用途があり、したがって上記の用途は本発明をいかなる形でも限定するものと解釈すべきではない。

【0105】具体的には、この均質な磁性コロイドは分散状態で、磁性インキとしてまたは（フェロ流体などの）磁性流動流体を含むエンジニアリングの工学的応用分野において、複合材料の検査における電磁タグとして、個々の粒子の強磁性共鳴周波数の近傍での電磁放射の影響下にあるときの遠隔熱源として、およびマグネトフェレティック（magnetopheretic）表示における能動光モジュレータとして利用することができる。

【0106】生命科学においても、磁気共鳴映像法（MRI）におけるコントラスト強化剤として、外部電磁場の影響下にある組織の超熱破壊のための遠隔熱源として、外部トリガ薬剤送達媒体として、生体分子および細胞産物の精製／分離の高度配磁気分離における選択的磁気ラベルとして、および病気または体機能障害の存在の指標と見なされる生体産物の選択的単離による医療診断での利用において、分散磁性ナノクリスタルのいくつかの重要な応用が考えられる。

【0107】磁性ナノクリスタルの組織化されたアセンブリは（テープ、フレキシブル・ディスク、リジッド・ディスク、磁気スマート・カードなどの）高密度磁気記録媒体として重要な可能性がある。これらの磁性ナノクリスタルの最密充填アセンブリは、不揮発性磁気記憶技術における2つの部品の能動磁気抵抗性媒体として、変調外部磁場の存在下で、または磁気コード化パターンの近傍における隣接ナノクリスタル間の変調スピン依存性ホッピング／トンネリングを利用する（読取りヘッドなどの）磁気センサの磁気抵抗性媒体として考えられる。

【0108】均質な磁性ナノクリスタルのアセンブリはまた、ナノクリスタルのスピン依存性（磁気抵抗）特性およびヒステシス特性が同時に利用される不揮発性磁気ランダム・アクセス・メモリ用のトランジスタのチャ

ネルの能動素子としても考えられている。たとえば、チャネル内のナノクリスタルの磁性分極を配向させるのに十分なオンチップ電流によって（たとえば、書き込みパルスなどによって発生する）強い磁場が発生する。

【図面の簡単な説明】

【図1】hcpコバルト・ナノクリスタルX線粉体パターンを示す、（（100）Siなどの）シリコン基板上で粒子のヘキサシアン溶液を蒸発させて調製したサンプルを用いた、ジオール還元による異なるサイズ範囲の粒子のX線粉体分析を示すグラフである。

【図2】fccコバルト・ナノクリスタルX線粉体パターンを示す、熱分解による粒子のX線粉体分析を示すグラフである。

【図3】立方晶系マンガンのマンガン（Mn） β 相のX線回折に類似したパターンを示す、スーパーハイドライド（商標）還元による粒子のX線粉体パターンを示すグラフである（たとえば、下の2つの回折パターンが示すように、 β -Mn相を加熱すると、既知のバルク相に変換され、400℃以下に加熱すると主としてhcp、400℃以上に加熱すると主としてfccに変換される）。

【図4】ジオール還元で調製され、粒子のオクタン溶液を蒸発させ室温で減圧乾燥して調製した6nmのhcpコバルト・ナノクリスタルの透過電子顕微鏡（TEM）写真である。

【図5】スーパーハイドライド（商標）還元による単分散 β -Mn型コバルト粒子のTEM写真である。

【図6】粒子間引力（たとえば、これらの引力は磁気双極子相互作用とファン・デル・ワールス力との和である）によるテラス構造を示す、ジコバルトオクタカルボニルの分解による8nm単分散fccコバルト・ナノクリスタルの、ドデカン溶液から室温で調製したサンプルのTEM写真である。

【図7】fccコバルト粒子の磁気およびファン・デル・ワールス相互作用によって形成される超格子を示し、この粒子が六方最密充填配列を形成する傾向があることを示す、ドデカン溶液から60℃で付着させたサンプルを用いたTEM写真である。

【図8】60℃でのドデカンの蒸発中、基板に平行に小磁場を作用させた粒子の応答を示し、縞状の超格子磁場パターンが形成されているTEM写真である。

【図9】室温でブタノール溶液を蒸発させて調製したポリビニルピロリドン（PVP）で保護したfccコバルト粒子のTEM写真である。

【図10】hcpコバルト粒子のサイズ依存ゼロ磁場冷却（ZFC）-磁場冷却（FC）磁化と温度との関係を示すグラフである。

【図11】5°Kにおけるhcpコバルト・ナノクリスタルのサイズおよび温度依存ヒステシス・ループを示すグラフである。

【図12】単分散ナノクリスタルの一般的な化学合成を示す図である。

【図13】前駆体濃度と反応時間の関係を示すグラフである。

【図14】本発明による方法、より具体的にはサイズ選択的な粒子析出プロセス（たとえば、コロイド分散液に凝集剤をゆっくり滴下すると分散液が凝集および析出し始め、析出物が遠心分離により分離される）を実施する別の装置を示す概略図である。

【図15】本発明に従って合成を行う装置、および拡大

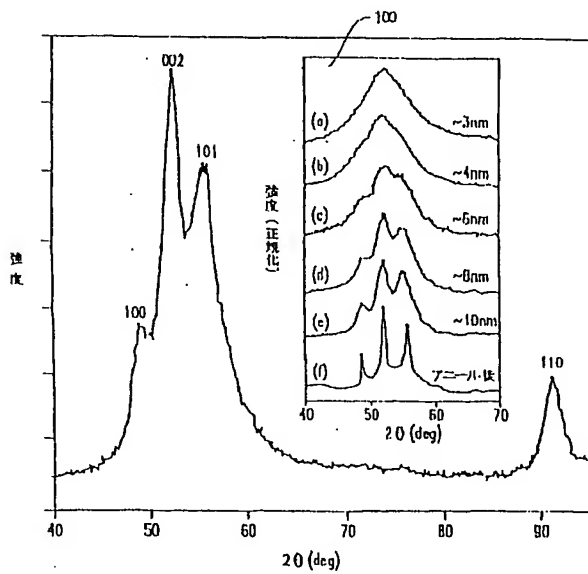
した構成ナノ粒子（ナノ粒子が密な無機コアおよび表面上の有機パッシベーション剤の層からなるクリティカルな構造を概略的に示している）の概略図である。

【図16】図15の装置から得られる粒子のTEM写真である。

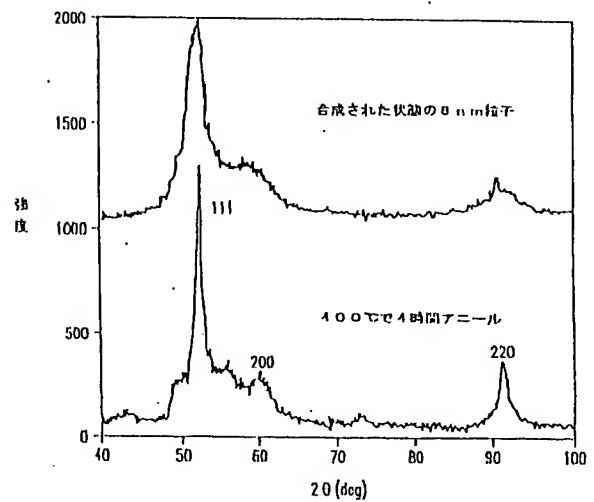
【図17】本発明の方法の諸ステップのフローチャートを示す図である。

【図18】本発明の別の方法の諸ステップのフローチャートを示す図である。

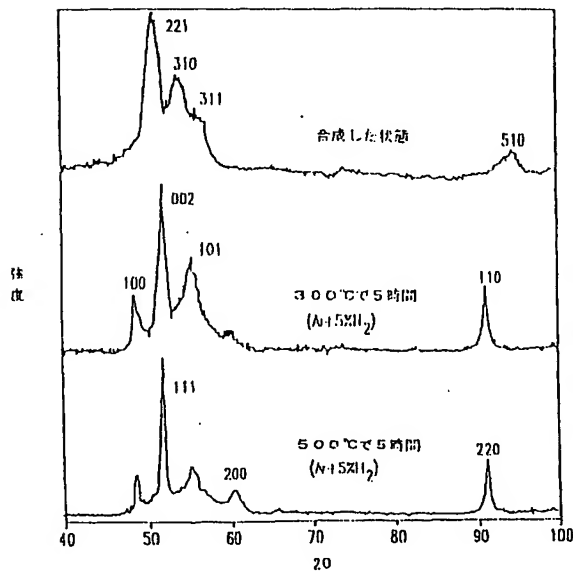
【図1】



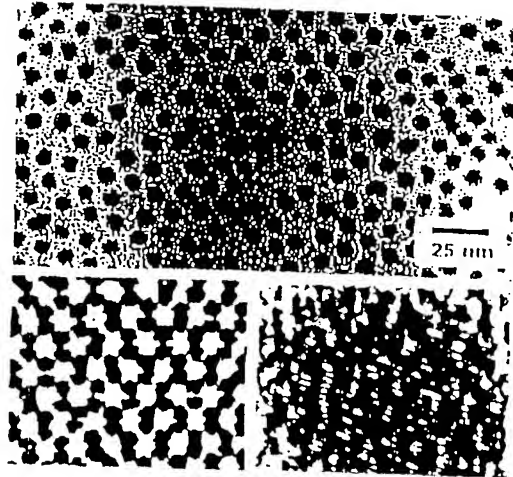
【図2】



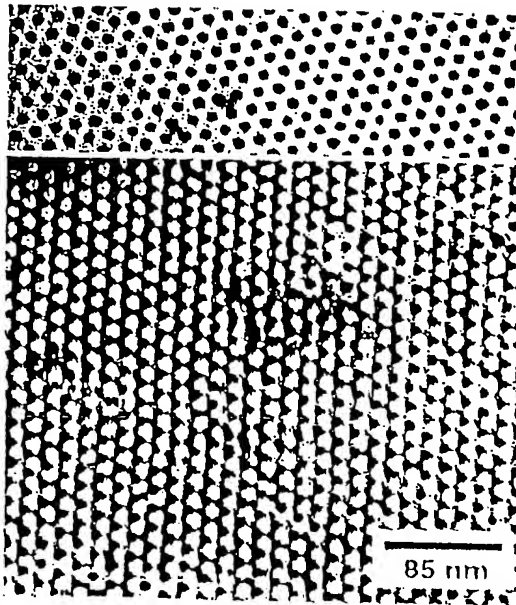
【図3】



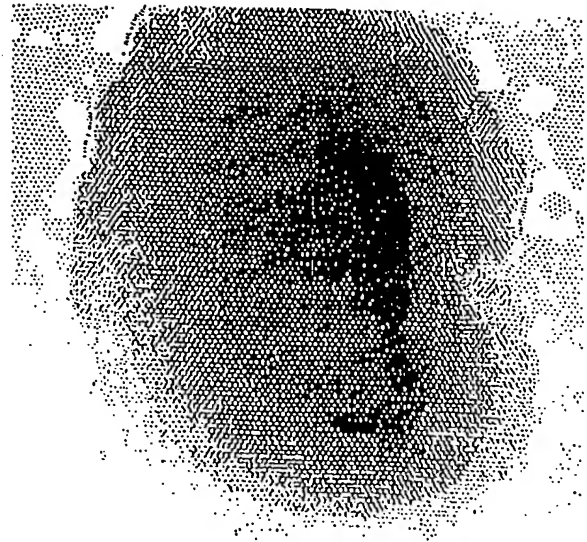
【図4】



【図5】

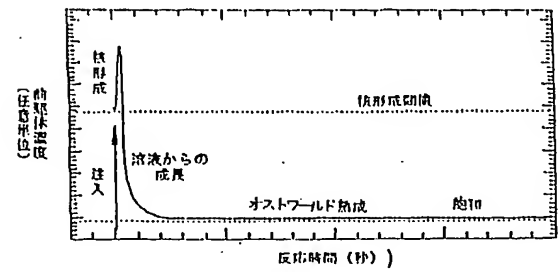
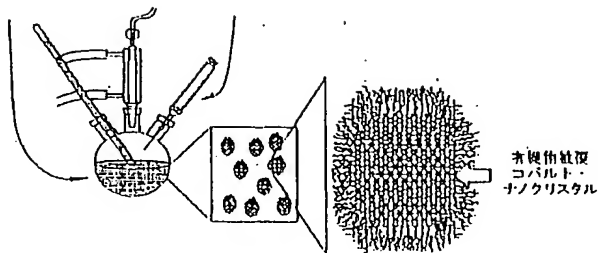


【図6】



【図13】

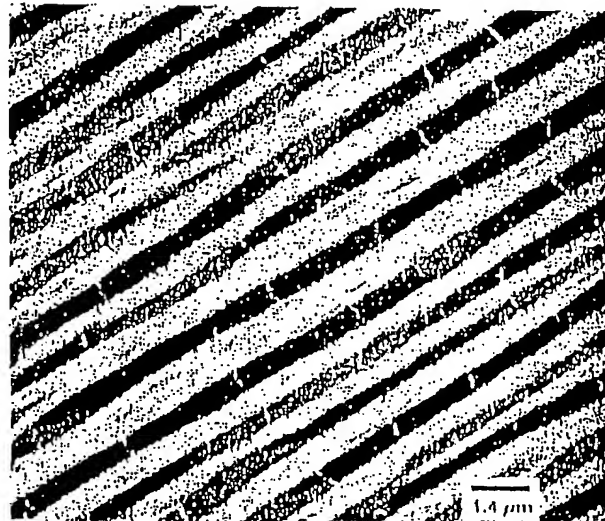
【図12】



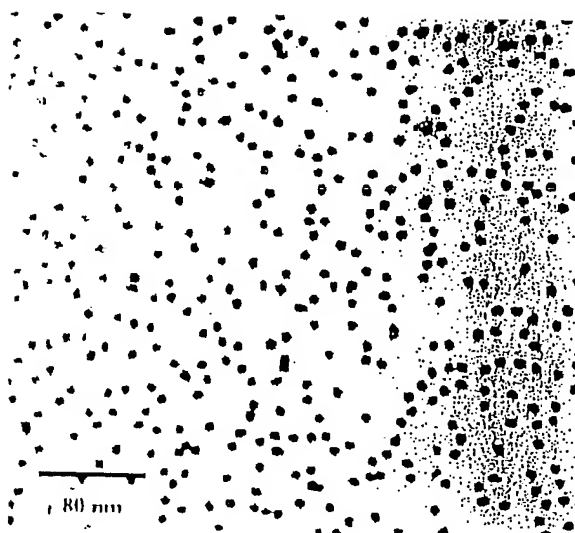
【図7】



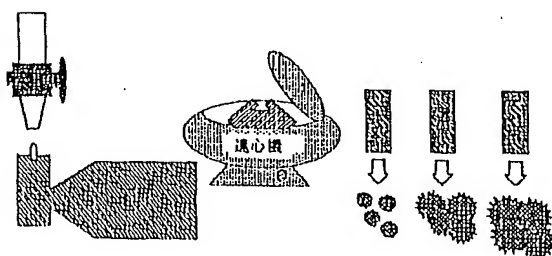
【図8】



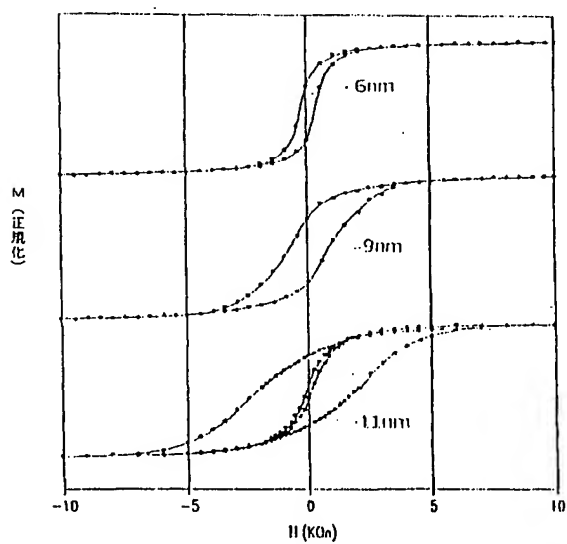
【図9】



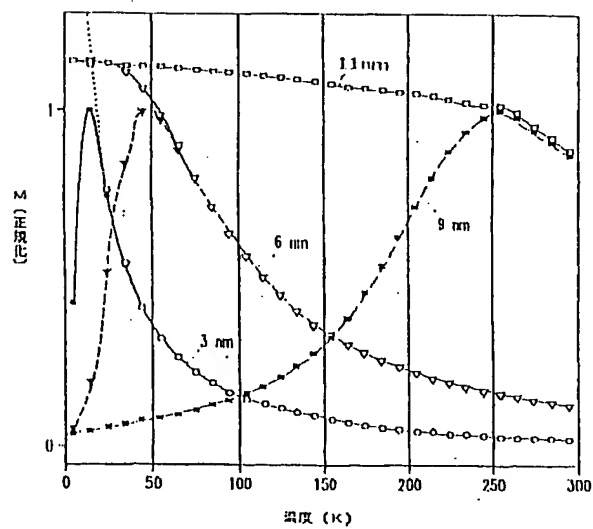
【図14】



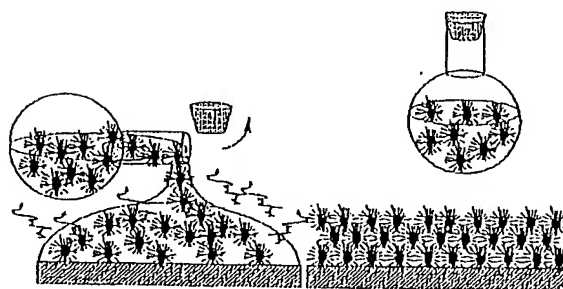
【図11】



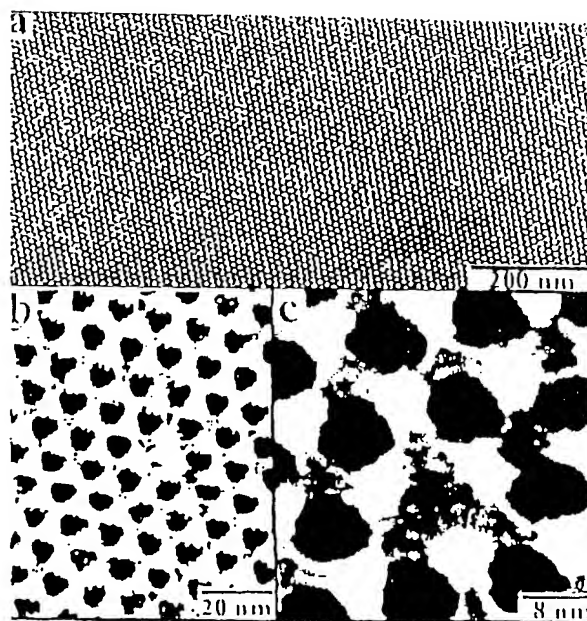
【図10】



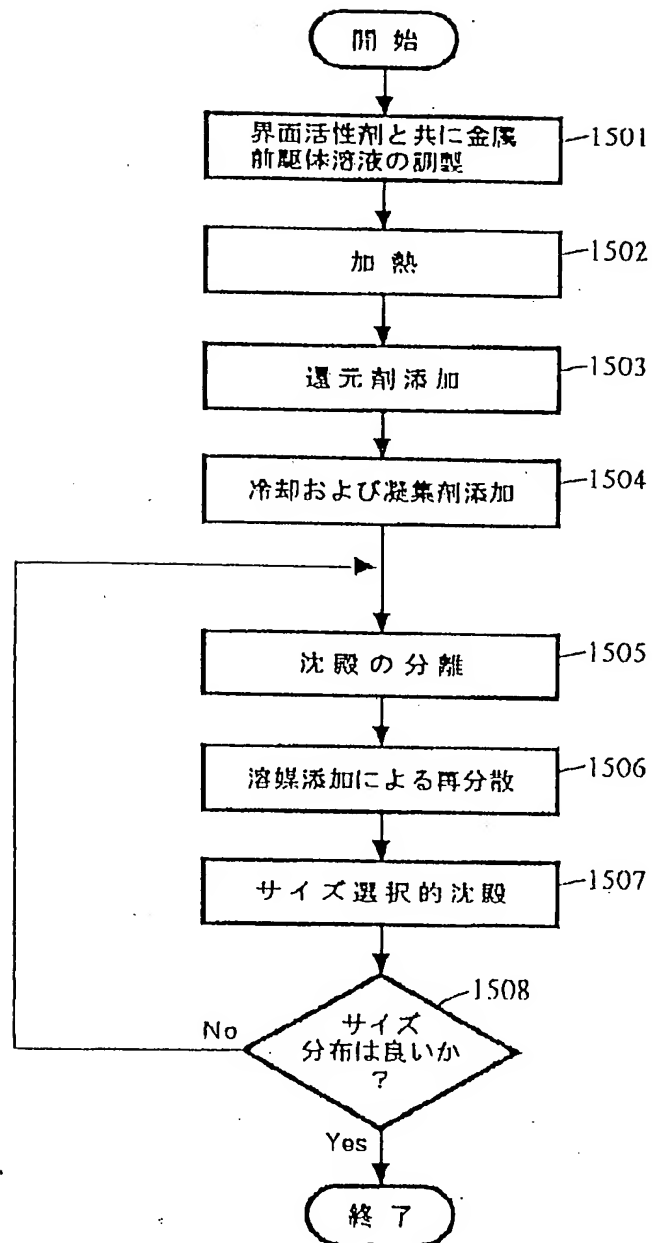
【図15】



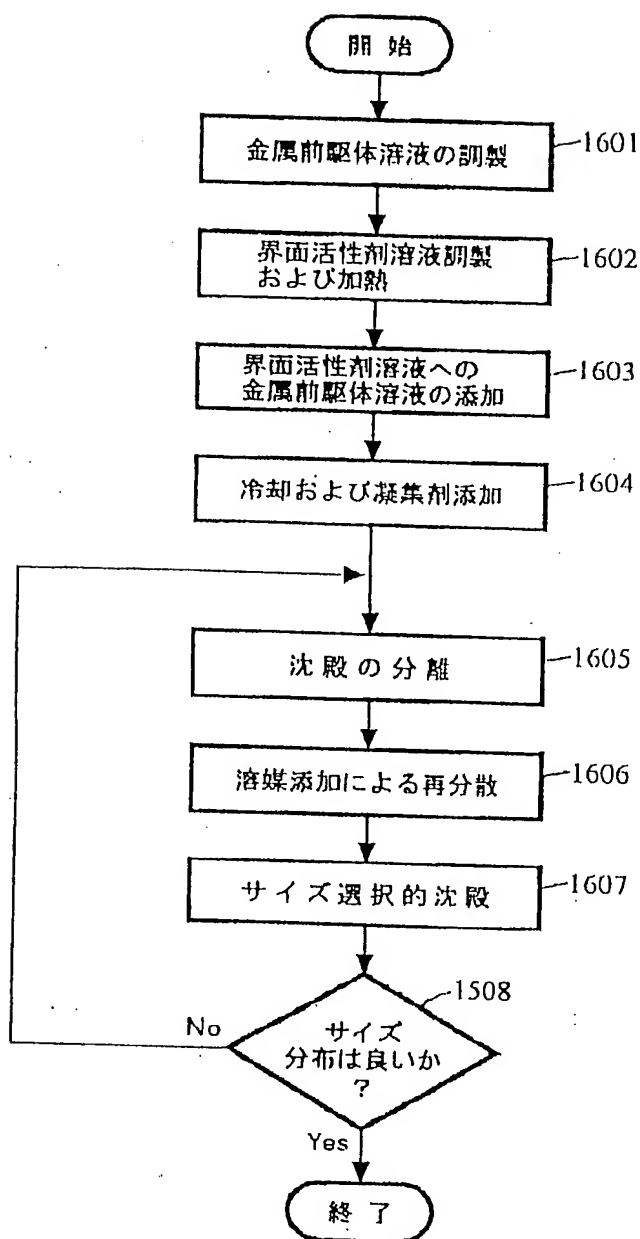
【図16】



【図17】



【図18】



フロントページの続き

(72) 発明者 シャウヘン・サン
 アメリカ合衆国10562 ニューヨーク州
 オシニング ウォールデン・ロード 38
 1/2 アパートメント シー2-7

(56) 参考文献

特開 昭63-33510 (J P, A)
特開 平6-299212 (J P, A)
特開 昭63-303004 (J P, A)
特開 昭51-122655 (J P, A)
特開 平4-187234 (J P, A)
特開 平3-14205 (J P, A)
特開 昭61-69905 (J P, A)

(58) 調査した分野 (Int. Cl. ⁷, D B 名)
B22F 9/24

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)